

溶胶-凝胶法制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 及其
光催化性能*

王 宏 毕菲非 杨丽丽 张文杰

(沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110159)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备石英砂负载 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 光催化材料, 研究负载对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的物理性质和光催化活性的影响。结果表明, 负载后的层状钙钛矿结构 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 包覆在非晶态石英砂球体表面, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中各元素的电子结合能没有发生改变。活性艳红 X-3B 在纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和不同负载量 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 上的吸附率不超过 3%。负载后 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的光催化活性均有提高, 其中质量分数为 50% 负载量的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 具有最高的活性。在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和质量分数为 50% 负载量的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 上的光催化反应速率常数分别为 0.021 s^{-1} 和 0.027 s^{-1} 。

关键词 无机非金属材料, 钛酸铋, 活性艳红 X-3B, 光催化, 石英砂

分类号 TQ174

文章编号 1005-3093(2016)09-0675-06

Sol-gel Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ and Its
Photocatalytic Activity

WANG Hong BI Feifei YANG Lili ZHANG Wenjie**

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

*Supported by National Natural Science Foundation for Youths of China No. 51504154, Natural Science Foundation of Liaoning Province No. 2015020186, and Open Research Fund of Key Laboratory of Wastewater Treatment Technology of Liaoning Province No. 4771004kfs.

Manuscript received February 7, 2016; in received form March 14, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)24680345, E-mail: wjzhang@aliyun.com

ABSTRACT $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ photocatalytic material coated quartz sand was prepared by sol-gel method. The effect of deposition process on physical property and photocatalytic activity of the deposited $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ were studied. The deposited $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ shows a layered perovskite structure on the surface of the amorphous quartz sand. While the deposition process does not alter the electron binding energies of the deposited $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. The adsorption of reactive brilliant red X-3B on pure $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ with different deposited among x is not more than 3%. Photocatalytic activity of the deposited $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ is enhanced, among others the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ with 50 mass% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ has the maximum activity. The rate constants of photocatalytic reactions for $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ are 0.021 s^{-1} and 0.027 s^{-1} respectively.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, bismuth titanate, reactive brilliant red X-3B, photocatalytic, quartz sand

光催化净化技术在解决环境问题, 应对环境污染方面起到了重要作用。光催化剂的活性是制约光催化技术在环境污染治理中应用效果的重要因素^[1, 2]。钛酸铋是具有多种晶相结构的复合氧化物如

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ 等, 是一类被广泛研究的功能材料。钛酸铋系列化合物在紫外光或者可见光的照射下对多种难降解的污染物具有良好的催化效果, 已经引起了科研工作者的浓厚兴趣^[3-5]。相关研究集中在探讨合成钛酸铋的方法以期得到高活性的材料。Merka 等^[6]发现通过控制 Bi/Ti 元素摩尔比, 利用溶胶-凝胶法可以制备出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 两种不同类型的钛酸铋。Hou 等^[7]采用水热法, 在不使用表面活性剂的条件下成功合成了球体 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。

* 国家自然科学基金青年基金 51504154, 辽宁省自然科学基金 2015020186 和辽宁省废水治理技术重点实验室开放基金 4771004kfs 资助项目。

2016年2月7日收到初稿; 2016年3月14日收到修改稿。

本文联系人: 张文杰, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2016.092

在水溶液反应体系中, 粉体催化剂常发生聚结现象, 粉末特别是超细粉末催化剂极其难以回收, 从而影响催化剂的重复使用。因此, 负载型催化剂的研制受到研究者的关注^[8-10]。Pinho 等^[11]和 Bellardita 等^[12]报道了将 TiO_2 负载于 SiO_2 表面, 成功制备多孔 TiO_2 - SiO_2 复合材料, 且光催化性能得到显著提高。

石英砂类载体可以制成不同的形状和大小, 且具有良好的热稳定性, 可用于在高温条件下制备负载型材料。由纯 SiO_2 制成的石英砂不含有其它金属或非金属元素, 不易与负载其上的材料发生反应而影响活性。由于石英砂对紫外光具有良好的透过性, 不会影响光催化材料对入射紫外光的吸收。到目前为止, 采用石英砂负载 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的研究尚未见报道。本文以微米尺寸的石英砂为载体, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 光催化剂, 考察负载量对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构、表面形貌和孔隙特征等物理性质的影响, 并以活性艳红 X-3B 为初始污染物研究 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的光催化活性。

1 实验方法

1.1 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的制备

将 0.85 mL 钛酸四丁酯加入 8 mL 无水乙醇中, 均匀搅拌 30 min 后制得 A 液。称取 1.6175 g ($n(\text{Bi}):n(\text{Ti})=4:3$) 硝酸铋溶于 8 mL 蒸馏水, 待完全溶解后加入 8 mL 冰醋酸, 转入 40℃ 水浴直至溶液变得澄清, 制得 B 液。在强力搅拌下将 A 液逐滴加入 B 液, 向混合液中加入 2 mL 乙二醇和一定量石英砂, 在 70℃ 水浴中放置 90-120 min 形成淡黄色溶胶。然后转至干燥箱中, 先于 90℃ 保温 2 h, 再于 110℃ 干燥 12-16 h 至形成凝胶。研磨后于 700℃ 马弗炉中煅烧 3 h, 再次研磨制得粉末状 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$, x 是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在样品中的质量百分含量。

1.2 催化剂表征

采用 QUANTA 250 型扫描电子显微镜分析样品表面形貌, 样品表面喷金以消除电荷积累。采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 分析催化剂的晶体结构。采用 Frontier FT-IR 型红外光谱仪对催化剂进行红外光谱分析。采用 F-Sorb3400 型比表面及孔径分析仪测试催化剂的比表面积及孔结构。采用 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 光电子能谱仪分析催化剂表面元素的化学环境。

1.3 光催化活性评价

在自制的反应器中评价光催化剂的活性, 在 100 mL 石英烧杯上方放置主波长 253.7 nm 的 20 W 紫外灯。反应溶液体积为 50 mL, 活性艳红 X-3B 的

初始浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。使用 721E 型可见分光光度计在活性艳红 X-3B 最大吸收波长 540 nm 处测定其吸光度。在所有实验中 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的添加量均为 15 mg, 与染料溶液混合后于暗处搅拌至吸附-脱附平衡。取 5 mL 溶液, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 微滤膜过滤后测定其吸光度, 剩余溶液经光催化反应后过滤并测其吸光度。根据朗伯-比尔定律计算活性艳红 X-3B 的吸附率以及光催化降解率。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 是石英砂、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的扫描电镜图片。载体石英砂是表面光滑的球体, 球体直径基本小于 $2 \mu\text{m}$ 。纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉体颗粒细小, 存在部分团聚现象。在负载后的样品中, 石英砂表面包覆一层 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒, 球体之间相互分散。由于石英砂对紫外光具有良好的透过性, 因此包覆在石英砂球体表面的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒能够充分接受来自其周边的紫外光, 从而获得更高的光催化活性。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在石英砂表面的包覆受到溶胶-凝胶过程和高温煅烧的影响, 同时与生成的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和载体 SiO_2 之间的亲和力有关。溶胶中的钛酸四丁酯等前驱体成分以物理吸附的形式首先吸附在石英砂表面, 在水浴加热过程中缓慢水解生成单体, 并在更高温下脱水聚合而形成网络状凝胶。后续的高温煅烧在脱除凝胶中有机物质的同时, 也使得生成的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶体与石英砂表面形成较紧密的联结。然而当 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 含量过高时, 仍然会出现 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒自身的团聚, 析出的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒与石英砂载体之间的结合比较松散。

图 2 为 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 在不同放大倍数下的 TEM 形貌。从图中可看出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 生成纳米尺度的球形颗粒, 并紧密地附着在微米尺度的石英砂球体表面。在 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 中 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和石英砂的质量百分数相同, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 微球在石英砂表面为多层包覆, 并形成明显的堆积孔隙。

图 3 是纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和负载型 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的 X 射线衍射谱图。如图所示, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的所有衍射峰与标准卡片 (JCPDS 35-795) 相符, 表明所制备的样品为层状钙钛矿结构 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。非晶态的石英砂没有特征衍射峰。负载后的样品保留了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的所有衍射峰, 衍射峰的强度随着 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 负载量的减小而变弱。同时, 在负载量较小的样品中, 由于大量石英砂的存在, 在制备过程中也会产生少量的 Bi_2O_3 杂质^[13, 14]。

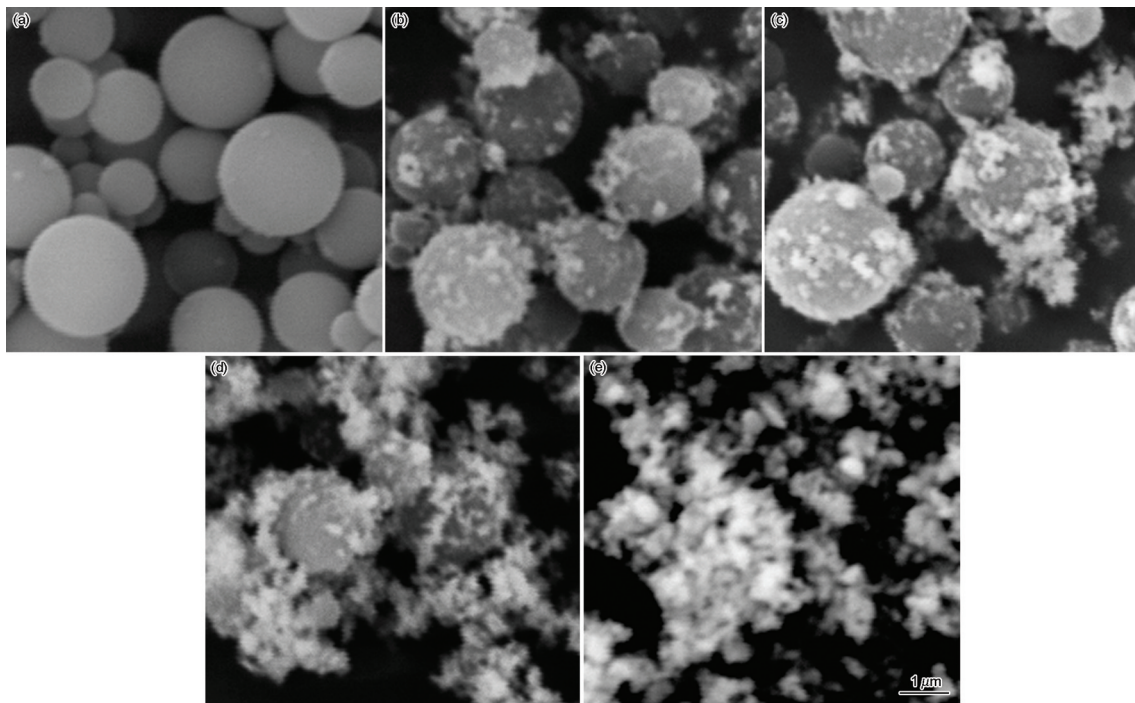
图1 石英砂和 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的SEM图

Fig.1 SEM images of quartz sand and $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ (a) SiO_2 ; (b) 30% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$; (c) 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$; (d) 70% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$; (e) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

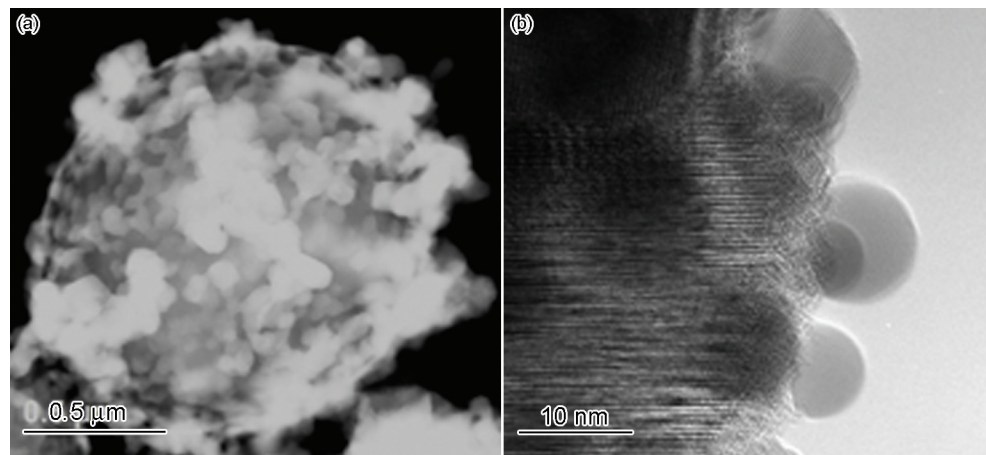
图2 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的TEM形貌图片

Fig.2 TEM images of 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$

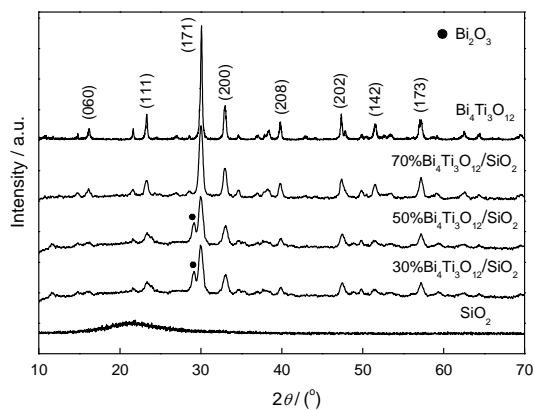
图3 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$

图4是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的XPS全扫描谱图, 两种样品中均含有Bi、Ti、O、C四种元素, 同时在负载样品中出现石英砂基体中的Si。图5给出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的XPS高分辨谱图。图5a中Bi4f的XPS谱图显示, 结合能位于159.10 eV和164.40 eV两处的响应峰分别对应于 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 特征峰。由于电子自旋轨道的耦合, 内能级谱峰引起了分裂, 分裂间隔为5.3 eV^[19]。图5b Ti2p的XPS谱图中, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在结合能为457.64 eV和464.85 eV处的谱峰是 $\text{Ti} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti} 2p_{3/2}$ 的特征峰, 表明Ti以 Ti^{4+} 的形式存在。图5c $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品的O1s谱图中, 包含结合能分别为529.28 eV和531.38 eV的特

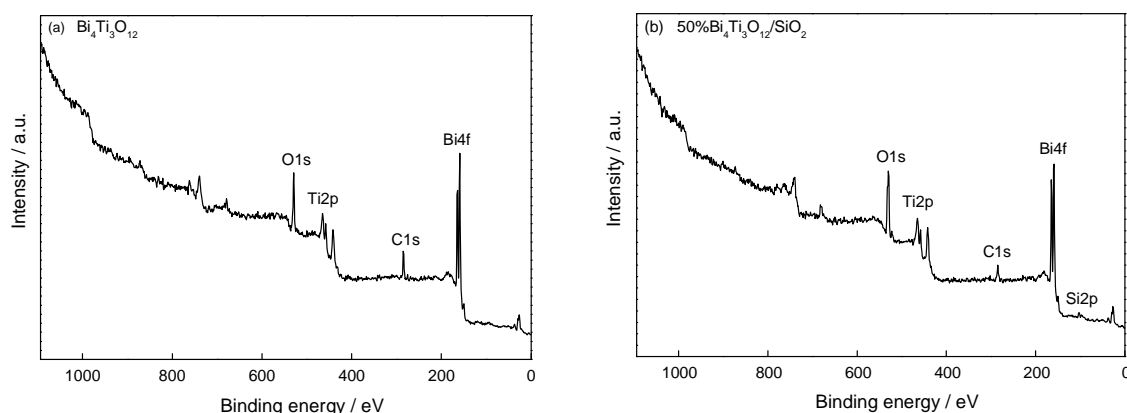


图4 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的XPS全扫描谱图
Fig.4 XPS survey spectra of (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and (b) 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$

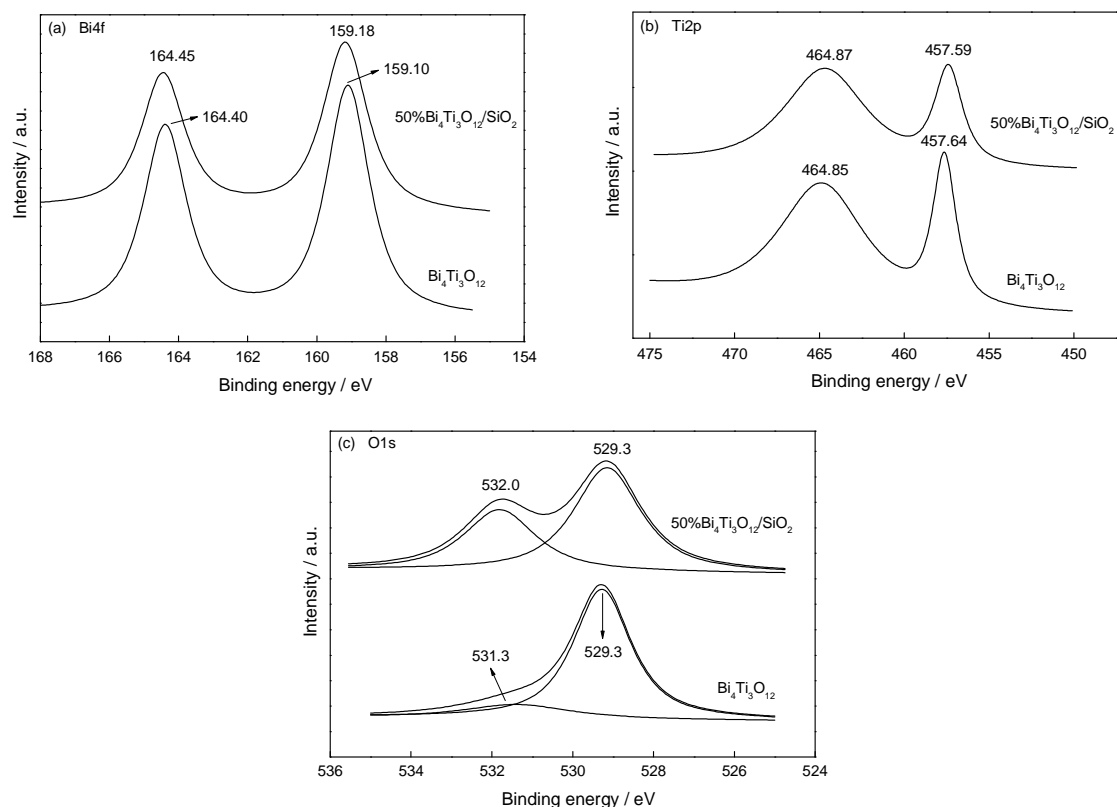


图5 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的XPS $\text{Bi}4f$, $\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s$ 谱图
Fig.5 XPS spectra of (a) $\text{Bi}4f$, (b) $\text{Ti}2p$, and (c) $\text{O}1s$ in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and 50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$

征峰。529.28 eV处的响应峰归属于Bi-O键和Ti-O键,这两种基团的结合能极其接近^[20];531.38 eV是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 表面吸附-OH的 $\text{O}1s$ 结合能。在50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的 $\text{O}1s$ 谱图中,532.0 eV处是 SiO_2 中 $\text{O}1s$ 结合能。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中各元素的化学环境在负载后没有发生改变。

2.2 材料的光催化活性

图6是纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和不同负载量 $\chi\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 对活性艳红X-3B光催化降解活性。经吸附平衡后,活性艳红X-3B在材料上的吸附率不超过3%,对染料的脱色作用不大。经30 min光照, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对活

性艳红X-3B的降解率为42.5%。负载后 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的光催化活性均有提高,其中50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 具有最高的活性,降解率达到58.5%。

通过负载, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 颗粒分散在微米尺度的石英砂球体的表面,减弱了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的团聚。石英砂由高纯度 SiO_2 组成,对紫外光具有良好的透过性,不会阻碍 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 对入射光的吸收,使得分散的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 小颗粒能够充分利用紫外辐射。

图7是经不同光照时间后, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 对活性艳红X-3B光催化降解趋势。50% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的光催化降解效率始终高于

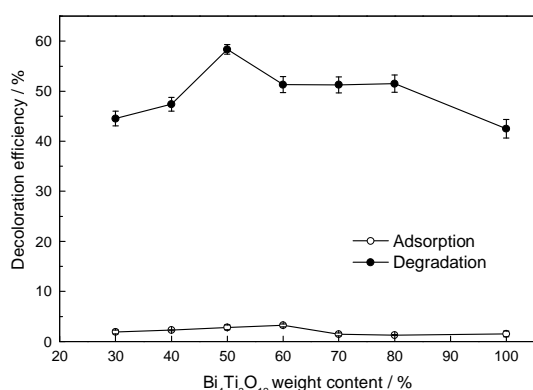


图6 负载量对 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 吸附和光催化降解活性艳红 X-3B 的影响(光催化反应时间为 30 min)

Fig.6 Adsorption and photocatalytic degradation of RBR X-3B on $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ as the factor of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ loading content (The irradiation time was 30 min)

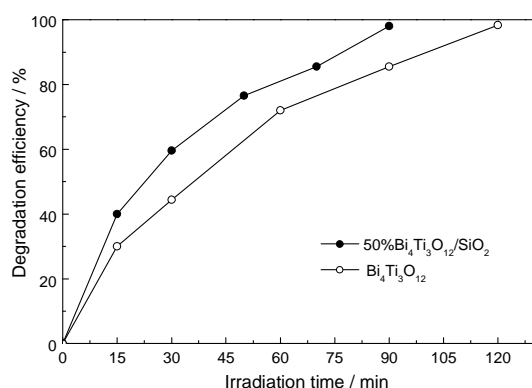


图7 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $50\%\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 经不同光照时间对活性艳红 X-3B 的降解

Fig.7 Photocatalytic degradation of RBR X-3B during irradiation on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $50\%\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 经 90 min 光照后可使活性艳红 X-3B 完全脱色, 而纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 需要 120 min 才能使染料完全脱色。采用一级反应动力学对活性艳红 X-3B 的降解速率进行分析, 在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $50\%\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 上的光催化反应速率常数分别为 0.021 s^{-1} 和 0.027 s^{-1} 。 $50\%\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 比未负载的纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 具有更高的光催化活性。

3 结 论

1. 负载后的材料主要为层状钙钛矿结构 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 包覆在石英砂球体表面。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中各元素的化学环境在负载后没有发生明显改变。

2. 负载型 $x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 的光催化活性比纯 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 均有提高, 在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $50\%\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ 上的光催化反应速率常数分别为 0.021 s^{-1} 和 0.027 s^{-1} 。

参 考 文 献

1 G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photo-

catalysts, Appl. Catal. B Environ., **115**, 38(2012)

2 X. X. Li, S. M. Fang, L. Ge, C. C. Han, P. Qiu, W. L. Liu, Synthesis of flower-like $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance, Appl. Catal. B: Environ., **176**, 62(2015)

3 S. Kamimura, N. Murakami, T. Tsubota, T. Ohno, Fabrication and characterization of a p-type $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ photocathode toward photoelectrochemical reduction of carbon dioxide, Appl. Catal. B: Environ., **174**, 471(2015)

4 E. García-López, G. Marci, B. Megna, F. Parisi, M. Boaro, L. Palmisano, SrTiO_3 -based perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar irradiation, J. Catal., **321**, 13(2015)

5 W. J. Zhang, Y. Li, F. H. Wang, Properties of TiO_2 thin films prepared by magnetron sputtering, J. Mater. Sci. Technol., **18**, 101(2002)

6 O. Merka, D. W. Bahnemann, M. Wark, Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate, Catal. Today, **225**, 102(2014)

7 J. Hou, S. Jiao, H. Zhu, Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity, J. Solid State Chem., **184**, 154(2011)

8 M. Mahalakshmi, S. V. Priya, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO_2 and H β zeolite-supported TiO_2 , J. Hazard. Mater., **161**, 336(2009)

9 K. Yamaguchi, K. Inumaru, Y. Oumi, T. Sano, S. Yamanaka, Photocatalytic decomposition of 2-propanol in air by mechanical mixtures of TiO_2 crystalline particles and silicalite adsorbent: The complete conversion of organic molecules strongly adsorbed within zeolitic channels, Micropor. Mesopor. Mater., **117**, 350(2009)

10 W. J. Zhang, X. B. Pei, J. W. Bai, H. B. He, Calcination conditions on the properties of porous TiO_2 film, J. Mater. Eng. Perform., **23**, 1049(2014)

11 L. Pinho, M. J. Mosquera, Photocatalytic activity of TiO_2 - SiO_2 nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading, Appl. Catal. B: Environ., **134**, 205(2013)

12 M. Bellardita, M. Addamo, A. D. Paola, Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ systems, J. Hazard. Mater., **174**, 707(2010)

13 HE Weiming, ZHEN Qiang, PAN Qingyi, LIU Jianqiang, Study on preparing process of nanometer $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ fast ionic conductor, J. Func. Mater., **35**, 727(2004)

(何伟明, 甄 强, 潘庆谊, 刘建强, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 体系中纳米 $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 相的生成规律研究, 功能材料, **35**, 727(2004))

14 XU Guocheng, PAN Ling, GUAN Qingfeng, ZOU Guangtian, Crystallization of amorphous bismuth titanate, Acta Physica Sinica, **55**, 3080(2006)

(徐国成, 潘 玲, 关庆丰, 邹广田, 非晶钛酸铋的晶化过程, 物理学报, **55**, 3080(2006))

15 C. K. Lee, S. S. Liu, L. C. Juang, Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution, J. Hazard. Mater., **148**, 756(2007)

16 CHEN Hesheng, SUN Zhenya, SHAO Jingchang, Investigation on

- FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 , Bulletin of the Chinese Ceramic Society, **30**, 934(2011)
(陈和生, 孙振亚, 邵景昌, 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究, 硅酸盐通报, **30**, 934(2011))
- 17 R. A. Golda, A. Marikani, D. P. Padiyan, Mechanical synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders, Ceramics Int., **37**, 3731 (2011)
- 18 M. G. A. Ranieri, E. C. Aguiar, M. Cilense, Syntheses of bismuth titanate templates obtained by the molten salt method, Ceramics Int., **39**, 7291(2013)
- 19 Z. Hu, H. Gu, Y. Hu, Microstructural, Raman and XPS properties of single-crystalline $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanorods, Mater. Chem. Phys., **113**, 42(2009)
- 20 L. Wang, W. Ma, Y. Fang, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ synthesized by high temperature solid phase method and its visible catalytic activity, Procedia Environ. Sci., **18**, 547(2013)